

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-136211

(43)Date of publication of application : 16.05.2000

(51)Int.Cl.

C08F 8/00
C08F290/04
C08L 25/04
C08L 27/12
C08L 33/06
C08L 33/20
C08L 43/04
C09D125/04
C09D127/12
C09D133/06
C09D133/20
C09D143/04

(21)Application number : 11-163607

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.1999

(72)Inventor : NAKAGAWA YOSHIKI
KITANO KENICHI
FUJITA MASAYUKI

(30)Priority

Priority number : 10242102 Priority date : 27.08.1998 Priority country : JP

(54) AQUEOUS EMULSION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous emulsion containing a vinyl-based polymer having an acrylic functional group on at least one terminal.

SOLUTION: This aqueous emulsion is such one as to contain a vinyl-based polymer having in one molecule at least one group of the formula: $OC(O)C(R)=CH_2$ (R is H or a 1-20C organic group); wherein the main chain of the vinyl-based monomer is preferably selected from (meth) acrylic monomer, acrylonitrile-based monomer, aromatic vinyl-based monomer, fluorovinyl-based monomer and silicon-contg. vinyl-based monomer; and the above vinyl-based polymer is produced, preferably by living radical polymerization, more preferably by atom-transfer radical polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-136211
(P2000-136211A)

(43)公開日 平成12年5月16日(2000.5.16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	
290/04		290/04	
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	
27/12		27/12	
33/06		33/06	
審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 31 頁) 最終頁に続く			

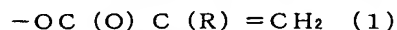
(21)出願番号	特願平11-163607	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成11年6月10日(1999.6.10)	(72)発明者	中川 佳樹 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
(31)優先権主張番号	特願平10-242102	(72)発明者	北野 健一 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
(32)優先日	平成10年8月27日(1998.8.27)	(72)発明者	藤田 雅幸 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 水性エマルジョン

(57)【要約】

【課題】本発明の課題は、少なくとも一つの末端にアクリル官能性基有するビニル系重合体を含有する水性エマルジョンを製造することにある。

【解決手段】 本発明は、一般式1で表される基を1分子あたり少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体(I)の水性エマルジョンである。

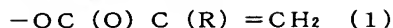


(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。)

このビニル系重合体(I)の重合体主鎖は、メタ(アクリル)系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーから選択されることが好ましい。ビニル系重合体(I)は、好ましくはリビングラジカル重合、更に好ましくは原子移動ラジカル重合により製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 1



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体(I)の水性エマルジョン。

【請求項 2】 Rが水素、または、メチル基である請求項1記載の水性エマルジョン。

【請求項 3】 ビニル系重合体(I)の重合体主鎖が、メタ(アクリル)系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれたモノマーを重合して製造される場合の請求項1又は2記載の水性エマルジョン。

【請求項 4】 重合体主鎖がアクリル酸エステル系重合体である請求項3記載の水性エマルジョン。

【請求項 5】 重合体主鎖がスチレン系重合体である請求項3記載の水性エマルジョン。

【請求項 6】 ビニル系重合体(I)の数平均分子量が3000以上である請求項1～5のいずれか一項に記載の水性エマルジョン。

【請求項 7】 ビニル系重合体(I)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)の値が1.8未満である請求項1～6のいずれか一項に記載の水性エマルジョン。

【請求項 8】 ビニル系重合体(I)が、リビングラジカル重合により製造されるものであることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の水性エマルジョン。

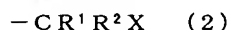
【請求項 9】 リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項8記載の水性エマルジョン。

【請求項 10】 原子移動ラジカル重合の触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、及び鉄の錯体からなる群より選ばれるものである場合の請求項9記載の水性エマルジョン。

【請求項 11】 原子移動ラジカル重合の触媒とする金属錯体が銅の錯体である場合の請求項10記載の方法。

【請求項 12】 ビニル系重合体(I)が、連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の水性エマルジョン。

【請求項 13】 ビニル系重合体(I)が、一般式 2

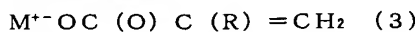


(式中、R¹、R²は、ビニル系モノマーのエチレン性*



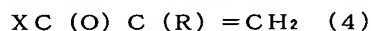
(式中、R³およびR⁴は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または(R')₃Si-

*飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式 3



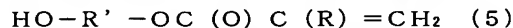
(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを表す。)で示される化合物との反応を行って製造されたことを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の水性エマルジョン。

10 【請求項 14】 ビニル系重合体(I)が、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式 4



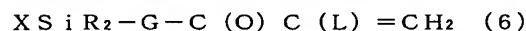
(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)で示される化合物との反応を行って製造されたことを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の水性エマルジョン。

【請求項 15】 ビニル系重合体(I)が、末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式 5



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。R'は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)で示される化合物との反応を行って製造されたことを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の水性エマルジョン。

【請求項 16】 ビニル系重合体(I)が、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(I I)に一般式 6 で表わされるケイ素化合物、を反応させることにより製造されることを特徴とする請求項1～12記載のいずれか一項に記載の水性エマルジョン。



(式中、Rは1～14の炭素原子を有する炭化水素基または1～10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1～4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、およびLは水素原子または炭素数1～20の有機基より選択される)

【請求項 17】 一般式 6 のGは-CH₂O-、-CH₂CH₂O-、-CH₂CH₂CH₂O-および-CH₂CH(CH₃)CH₂O-から成る群より選択される式により表され、およびLは水素原子またはメチル基より選択される請求項16に記載の水性エマルジョン。

【請求項 18】 ビニル系重合体(I I)のシラノール基が一般式 7 で示されることを特徴とする請求項16又は17に記載の水性エマルジョン。

(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なってもよく、50 い)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R³ま

たは R^4 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。Yは水酸基を示す。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ であることを満足するものとする。)

【請求項19】シラノール基を表す一般式7において $m=0$ である場合の請求項19記載の水性エマルジョン。

【請求項20】ビニル系重合体(1)が、末端にアルケニル基を少なくとも一つ有するビニル系重合体と、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物とのヒドロシリル化反応を行い、続いてこの加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造されるものであることを特徴とする請求項16~19のいずれか一項に記載の水性エマルジョン。

【請求項21】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物が、クロロジメチルシランであることを特徴とする請求項20記載の水性エマルジョン。

【請求項22】重合開始剤を含有する請求項1~21のいずれか一項に記載の水性エマルジョン。

【請求項23】重合開始剤が光開始剤である請求項22記載の水性エマルジョン。

【請求項24】重合開始剤が熱開始剤である請求項22記載の水性エマルジョン。

【請求項25】ラジカル重合性の基を持つ、モノマー及び/又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項1~24のいずれか一項に記載の水性エマルジョン。

【請求項26】アクリル官能性基を有する、モノマー及び/又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項25記載の水性エマルジョン。

【請求項27】アクリル官能性基を有し、さらに数平均分子量が2000以下である、モノマー及び/又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項26記載の水性エマルジョン。

【請求項28】請求項1~27のいずれか一項に記載の水性エマルジョンで基体を被覆してから、硬化させることにより、基体を保護する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を含有する水性エマルジョンおよびそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】分子鎖の末端にアルケニル基を有する重合体は、そのものの単独、又は、ヒドロシリル基含有化合物等の硬化剤を用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性の優れた硬化物を与えることが知られている。そのような重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリイソブチレンあるい

はそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン系重合体等が例示され、主鎖骨格の特性に応じて様々な用途に用いられている。

【0003】(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性や耐熱性、耐油性、透明性等、上記の各種重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基を側鎖に有するものは高耐候性塗料としての利用が提案されている

(例えば、特開平3-277645号公報、特開平7-70399号公報)。

【0004】一方、アルケニル基を末端に有する(メタ)アクリル系重合体は製造が困難であり、ほとんど実用化されていない。

【0005】特開平1-247403号公報には、アルケニル基を有するジチオカーバメート、又は、ジアリルジスルフィドを連鎖移動剤として用いることにより、両末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

【0006】また、特開平6-211922号公報には、水酸基含有ポリスルフィド、又は、アルコール系化合物を連鎖移動剤として末端に水酸基を有するアクリル系重合体を製造し、更に、水酸基の反応性を利用することによる、末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

【0007】一方、硬化性ゴム弾性組成物は接着剤、シール材、緩衝材等として広く利用されている。これらを硬化手段から分類すると、密封下では安定であるが大気中においては湿分の作用で室温で硬化してゴム弾性体となるいわゆる湿気硬化性組成物と、ヒドロシリル化反応などを利用して加熱により架橋反応がおこるものに大別される。

【0008】しかし、上述した方法においては、重合体の末端にアルケニル基を確実に導入することは難しい。また、これらの方法では通常ラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量分布(重量平均分子量と数平均分子量の比)は通常、2以上と広く、従って、粘度が高いという問題があった。粘度が高いと、例えば、シーリング材や接着剤として利用する際に、施工時のハンドリングが困難になったり、補強のための充填材を多量に配合できないといった問題が生じる。

【0009】さらに、ラジカル重合活性のあるアクリル官能性基を、ラジカル重合により重合される(メタ)アクリル系重合体に導入することは容易ではなかった。特にオリゴマーの末端にアクリル官能性基が導入された化合物はほとんど合成されていない。

【0010】光硬化性組成物においては、多くの場合、アクリル官能性基を持つ低分子量の化合物が用いられる。この場合、硬化中及び硬化後において、低沸点の未

反応化合物が揮発することによる臭気が大きな問題となっている。これを回避するためにアクリル官能性基を持つオリゴマーが用いられる。しかし、このようなオリゴマーは、主に合成上の問題から、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系などに限定され、しかも、分子量の大きなオリゴマーはあまりない。その結果として、それらの硬化物は比較的固い硬化物になりがちであり、良好なゴム弾性を持つものなどは得られない。

【0011】一方、環境問題はコーティング形成技術に変化をもたらしている。特に、このようなコーティングから大気中に放出される揮発性有機化合物（VOC）の量は問題である。水ベースのコーティングでは、ラテックス粒子の凝集およびフィルム形成を促進するために、揮発性溶剤が使用される。これは通常、室温以上のガラス転移温度（T_g）を有する分散されているポリマーまたはコポリマーを調製し、次いでこれを揮発性溶剤により可塑化して、そのT_gを効果的に低下させ、室温でフィルムを形成させることによって行われる。フィルム形成後に、溶剤を蒸発させると、その実際のT_g以下でフィルム化されたポリマーが残される。この場合には、フィルム形成の達成に外部からの加熱は不必要である。この方法は良好に機能するが、コーティング中のVOC量を低下させることは全世界的な課題であり、この方法も好ましいものではなくつつある。

【0012】この溶剤使用を克服する方法の一つとして、エマルジョンポリマーを水除去後に架橋させる方法がある。この架橋はポリマーフィルムの機械的性質の増強を導き、適当な条件下に、凝集およびフィルム形成に使用される溶剤の量を減少させることができる。しかしながら、水除去後に水ベースコーティングの架橋に利用できる選択肢は制限されている。エマルジョンポリマーの架橋方法の一つとして、有機モノマーを、水中で加水分解してシラノール基を生成する基を有するケイ素化合物と共重合させる方法がある。反応剤および特定の反応条件に応じて、これらのシラノール変性有機ポリマーは架橋させることもできるし、あるいは架橋させないこともできる。

【0013】従来、このようなシラノール変性有機ポリマーからの官能化した有機ポリマーの製造方法は存在していなかった。本明細書で使用されているものとして、「官能化した」（functionalized）の用語は、引続いて反応させることができる基を意味する。これらの官能化した有機ポリマーは次いで、乾燥した組成物の或る種の性質、例えば接着性を改良するために、別種の化合物と反応させることができ、あるいは光開始剤と混合し、次いで紫外線照射にさらして、架橋させることができる。好適態様において、この架橋はまた、含水状態または乾燥状態のどちらかで施用した後にも生じる。生成するフィルムは、コーティング、塗料およびシ

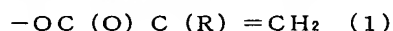
ーラントとして有用である。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を含有する水性エマルジョンを製造することにある。本発明のもう一つの課題は、含水状態または乾燥状態で施用した後に、光あるいは電子線照射により架橋される官能化した有機ポリマーを含有する水性エマルジョンを製造することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式1で表される基を1分子あたり少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体（I）の水性エマルジョンである。



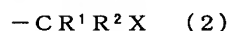
（式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。）

このビニル系重合体（I）の重合体主鎖は、限定はされないが、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。

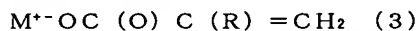
【0016】ビニル系重合体（I）のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w/M_n）の値が1.8未満であることが好ましい。

【0017】ビニル系重合体（I）は、リビングラジカル重合により製造されることが好ましく、更に好ましくは原子移動ラジカル重合により製造される。

【0018】ビニル系重合体（I）は、限定はされないが、一般式2



（式中、R¹、R²は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。）で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3



（式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを表す。）で示される化合物との反応を行う方法等によって製造される。

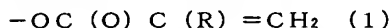
【0019】本発明の水性エマルジョンは、重合開始剤を含有することが好ましく、この重合開始剤が光開始剤、あるいは、熱開始剤であることが好ましい。

【0020】本発明の水性エマルジョンは、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーを含有しても構わない。

【0021】本発明は更に、本発明の水性エマルジョンで基体を被覆してから、硬化させることにより、基体を保護する方法でもある。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明は、一般式1で表される基を1分子あたり少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体(I)の水性エマルジョンに関する。



(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。)まず、以下に重合体(I)について説明する。

<<重合体(I)>>

<重合体(I)の主鎖>重合体(I)の主鎖を形成するモノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸グリジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル

酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。共重合する際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でも構わない。これらのモノマーのなかでも、生成物の物性等から、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系単量体、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステル系モノマー及びメタクリル酸エステル系モノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても良く、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0023】重合体(I)の分子量分布、すなわち重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は狭いのが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。分子量分布の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムやTHFを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0024】重合体(I)の分子量については特に制限はないが、500~100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる場合がある。

<重合>本発明のビニル系重合体(I)を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基

を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0025】「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないため、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0026】「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0027】これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御が難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い (M_w/M_n が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。

【0028】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0029】なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0030】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、19

94年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポリフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化合物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

10 【0031】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化合物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewski ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいは Sawamoto ら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

30 【0032】本発明において、これらのうちのどの方法を使用するかは特に制約はないが、基本的には制御ラジカル重合が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジカル重合が好ましく、特に原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0033】まず、制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤 (テロマー) を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

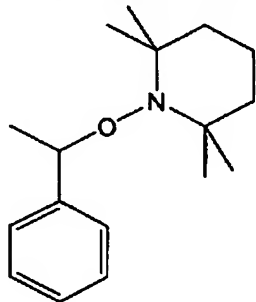
40 【0034】特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

【0035】次に、リビングラジカル重合について説明する。

50 【0036】そのうち、まず、ニトロキシド化合物など

のラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル (=N-O・) をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適切である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オクソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0037】上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割 *



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体が得られる。

【0041】上記のニトロキシ化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

【0042】次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合について説明する。

【0043】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロ

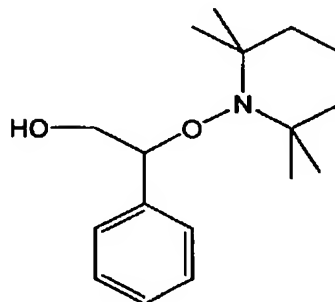
*合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適切である。

【0038】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0039】Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0040】

【化1】



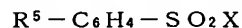
ゲン化合物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物 (例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホン化合物等が開始剤として用いられる。

【0044】具体的に例示するならば、 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ (ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

$R^5-C(H)(X)-CO_2R^6$ 、 $R^5-C(CH_3)(X)-CO_2R^6$ 、 $R^5-C(H)(X)-C(O)R^6$ 、 $R^5-C(CH_3)(X)-C(O)R^6$ 、

(式中、 R^5 および R^6 は同一または異なって、水素原子

または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(上記の各式において、R⁵は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

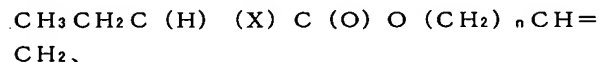
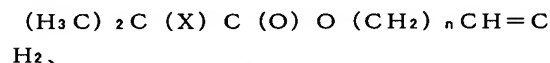
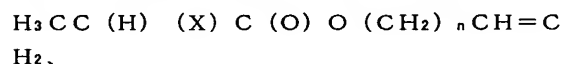
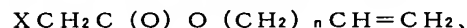
【0045】リビングラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化合物又はハロゲン化スルホン化合物を用いることも*



(式中、R⁷は炭素数1～20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、R⁸、R⁹は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、R¹⁰は、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、またはo-, m-, p-フェニレン基、R¹¹は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

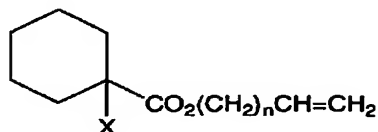
置換基R⁸、R⁹の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。R⁸とR⁹は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0047】一般式8で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物の具体例としては、

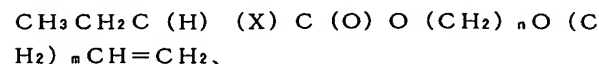
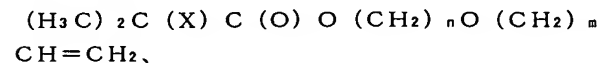
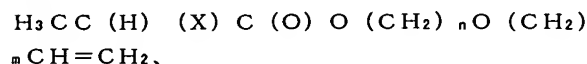
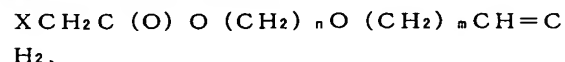


【0048】

【化2】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

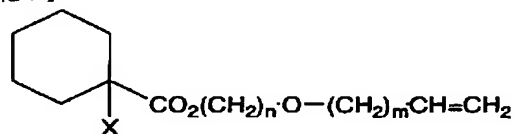


【0049】

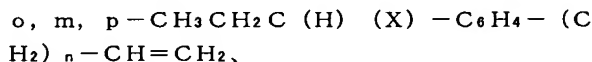
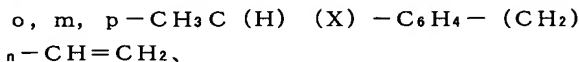
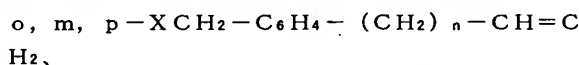
*きる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に一般式2で表される構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0046】アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物としては限定されず、例えば、一般式8に示す構造を有するものが例示される。

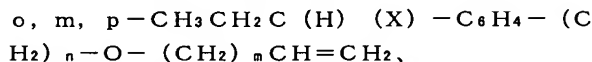
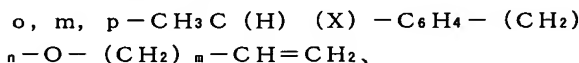
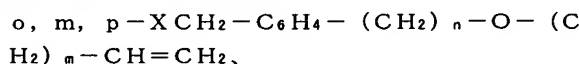
【化3】



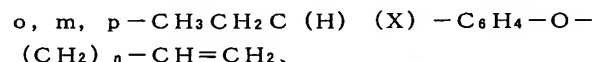
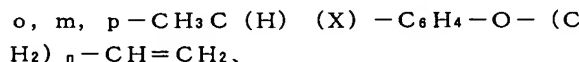
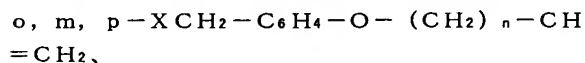
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)



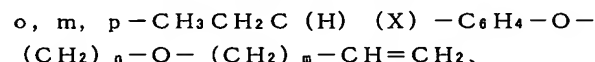
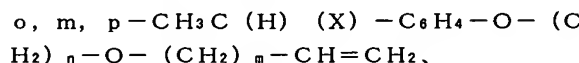
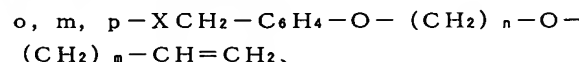
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

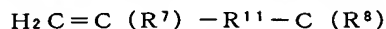


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

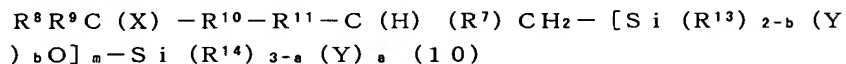
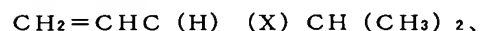
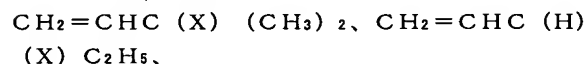
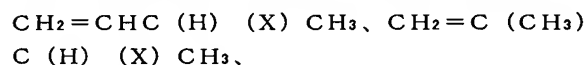
アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 X は上記に同じ、 R^{12} は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す)

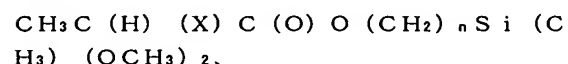
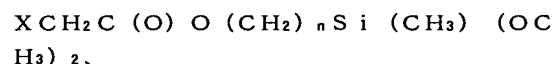
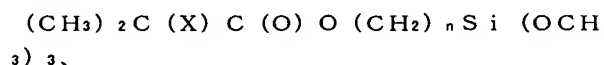
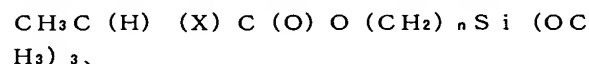
R^{11} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{12} として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^{11} が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{12} としては $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基、 $\text{C}(\text{O})$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0050】一般式9の化合物を具体的に例示するならば、

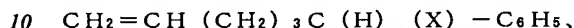
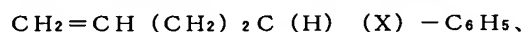
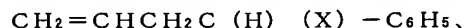
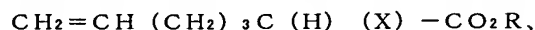
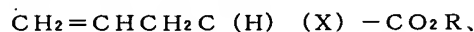
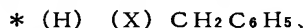
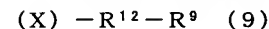


(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 X は上記に同じ、 R^{13} 、 R^{14} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{13} または R^{14} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式10の化合物を具体的に例示するならば、

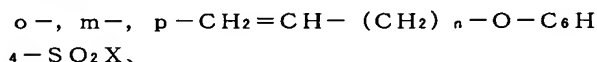
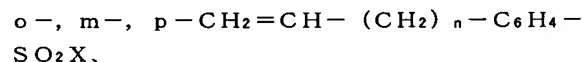


一般式9で示される化合物が挙げられる。



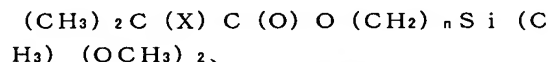
(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

【0051】アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、

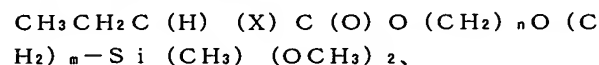
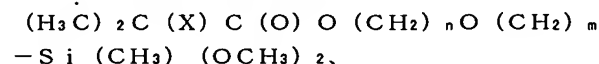
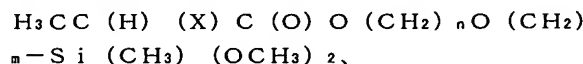
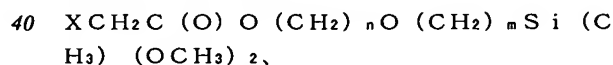
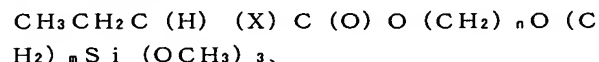
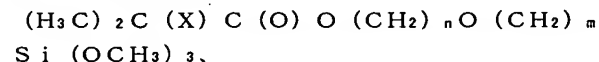
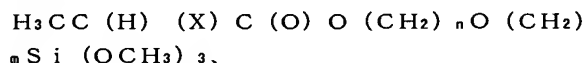
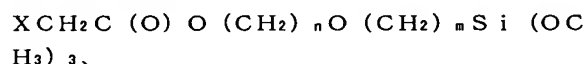


(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)等である。

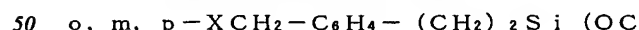
【0052】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式10に示す構造を有するものが例示される。



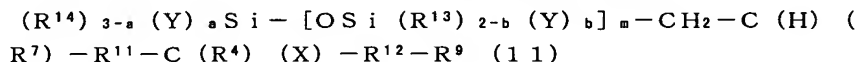
30 (上記の各式において、 X は塩素、臭素、ヨウ素、 n は0~20の整数、)



(上記の各式において、 X は塩素、臭素、ヨウ素、 n は1~20の整数、 m は0~20の整数)



H₃)₃、
 o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、
 o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、
 o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、
 o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、
 o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、
 o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、
 o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、
 o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、



(式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、
 a、b、m、X、Yは上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

(CH₃O)₃SiCH₂CH₂C(H)(X)C₆H₅、
 (CH₃O)₂(CH₃)SiCH₂CH₂C(H)(X)C₆H₅、

(CH₃O)₃Si(CH₂)₂C(H)(X)-CO

2R、

(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R、

(CH₃O)₃Si(CH₂)₃C(H)(X)-CO

2R、

(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₃C(H)(X)-CO₂R、

(CH₃O)₃Si(CH₂)₄C(H)(X)-CO

2R、

(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₄C(H)(X)-CO₂R、

(CH₃O)₃Si(CH₂)₉C(H)(X)-CO

2R、

(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₉C(H)(X)-CO₂R、

(CH₃O)₃Si(CH₂)₃C(H)(X)-C₆H₅、

(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₃C(H)(X)-C₆H₅、

(CH₃O)₃Si(CH₂)₄C(H)(X)-C₆H₅、

(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₄C(H)(X)-C₆H₅、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等が挙げられる。

* o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、

o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、

o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、

o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、

o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0053】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としてはさらに、一般式11で示される構造を有するものが例示される。

20 【0054】上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0055】

HO-(CH₂)_n-OC(O)C(H)(R)(X)

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

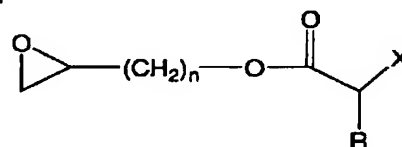
30 H₂N-(CH₂)_n-OC(O)C(H)(R)(X)

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0056】

【化4】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)この重合法を用いてビニル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化ス

ルホニル化合物が開始剤として用いると、生長末端を2つ有する重合体が得られる。それらの具体例としては、 $o-$, $m-$, $p-XCH_2-C_6H_4-CH_2X$, $o-$, $m-$, $p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-C(H)(X)CH_3$, $o-$, $m-$, $p-(CH_3)_2C(X)-C_6H_4-C(X)(CH_3)_2$

(ただし、上記式中、 C_6H_4 はフェニレン基を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)

$RO_2C-C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)-CO_2R$, $RO_2C-C(CH_3)(X)-C(H)_2-(CH_2)_n-C(CH_3)(X)-CO_2R$, $RC(O)-C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)-C(O)R$, $RC(O)-C(CH_3)(X)-(CH_2)_n-C(CH_3)(X)-C(O)R$

(上記式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。nは0~20の整数を表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を表す)

$XCH_2-C(O)-CH_2X$, $H_3C-C(H)(X)-C(O)-C(H)(X)-CH_3$, $(H_3C)_2C(X)-C(O)-C(X)(CH_3)_2$, $C_6H_5C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)C_6H_5$

(上記式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは0~20の整数を表す)

$XCH_2CO_2-(CH_2)_n-OCOCH_2X$, $CH_3C(H)(X)CO_2-(CH_2)_n-OCOCH_3$, $(X)CH_3$, $(CH_3)_2C(X)CO_2-(CH_2)_n-OCOCH_3$, $(X)CH_3$, $(CH_3)_2C(X)CO_2-(CH_2)_n-OCOCH_3$

(上記式中、nは1~20の整数を表す)

$XCH_2C(O)C(O)CH_2X$, $CH_3C(H)(X)C(O)C(O)C(H)(X)CH_3$, $(CH_3)_2C(X)C(O)C(O)C(X)(CH_3)_2$, $o-$, $m-$, $p-XCH_2CO_2-C_6H_4-OCOCH_2X$, $o-$, $m-$, $p-CH_3C(H)(X)CO_2-C_6H_4-OCOCH_3$, $o-$, $m-$, $p-(CH_3)_2C(X)CO_2-C_6H_4-OCOCH_3$, $(CH_3)_2$, $o-$, $m-$, $p-XSO_2-C_6H_4-SO_2X$

(上記式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレ

ントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子を添加することができる。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($NiBr_2(PBu_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0057】この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

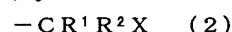
【0058】上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体 CO_2 を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0059】この重合は、限定はされないが、0~200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温~150℃の範囲である。

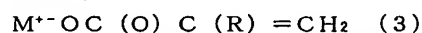
<重合体(I)の末端官能基の導入の概要>以下に、重合体(I)の末端官能基の導入について説明する。

【0060】本発明の重合体(I)の末端に一般式1で示される基を導入する方法としては、限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。

①一般式2で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^1 , R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を

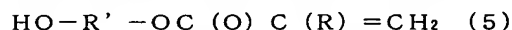
表す。M⁺はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを表す。)

②末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4で示される化合物との反応による方法。



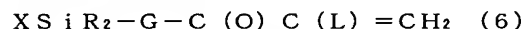
(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

③末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5で示される化合物との反応による方法。



(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。R'は炭素数2~20の2価の有機基を表す。)

④少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(II)に一般式6で表わされるケイ素化合物を反応による方法。

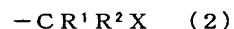


(式中、Rは1~14の炭素原子を有する炭化水素基または1~10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1~4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、およびLは水素原子または炭素数1~20の有機基より選択される)

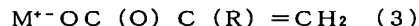
以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

<重合体(I)の末端官能基の導入①>上記①の方法について説明する。

①一般式2で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3で示される化合物との反応による方法。



(式中、R¹、R²は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを表す。)

一般式2で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

【0061】一般式3で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃ (nは2~19の整数を表す)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN、等が挙げられ、好ましくは-H、-CH₃である。M⁺はオキシアニオンの対カチオンであり、M⁺の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナ

トリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。一般式3のオキシアニオンの使用量は、一般式2のハロゲン末端に対して、好ましくは1~5当量、更に好ましくは1.0~1.2当量である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル、等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0~70℃で、重合性の末端基を保持するために好ましくは50℃以下、更に好ましくは室温で行う。

<重合体(I)の末端官能基の導入②>上記②の方法について説明する。

②末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4で示される化合物との反応による方法。

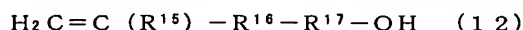


(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

一般式4で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃ (nは2~19の整数を表す)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN、等が挙げられ、好ましくは-H、-CH₃である。

【0062】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

【0063】(a)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式12等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



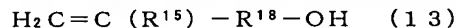
(式中、R¹⁵は炭素数1~20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、互いに同一であっても異なってもよい。R¹⁶は-C(O)O- (エステル基)、またはo-, m-もしくはp-フェニレン基を表す。R¹⁷は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していても

よい炭素数 1～20 の 2 価の有機基を表す。R¹⁶がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、R¹⁶がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第 2 のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0064】(b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第 2 のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

【0065】このような化合物としては特に限定されないが、一般式 13 に示される化合物等が挙げられる。

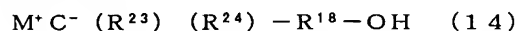


(式中、R¹⁵は上述したものと同様である。R¹⁸は 1 個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数 1～20 の 2 価の有機基を表す。)

上記一般式 13 に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(c) 特開平 4-132706 号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式 2 で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式 2 で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、一般式 14 に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

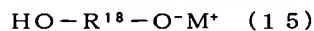


(式中、R¹⁸および M⁺は上述したものと同様である。R²³および R²⁴はともにカルバニオン C⁻を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数 1～10 のアルキル基もしくはフェニル基を表す。R²³および R²⁴の電子吸引基としては、-CO₂R (エステル基)、-C(O)R (ケト基)、-CON(R₂) (アミド基)、-COSR (チオエステル基)、-CN (ニトリル基)、-NO₂ (ニトロ基)等が挙げられる。置換基 R は炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基または炭素数 7～20 のアラルキル基であり、好ましくは炭素数 1～10 のアルキル基もしくはフェニル基である。R²³および R²⁴としては、-CO₂R、-C(O)R および -CN が特に好ましい。)

(e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式 2

表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0066】(f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式 2 で表されるハロゲンを少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、下記一般式 15 等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式 16 等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、R¹⁸および M⁺は上述したものと同様である。)



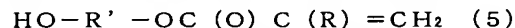
(式中、R¹⁸および M⁺は上述したものと同様である。)

本発明では(a)～(b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(b)の方法がさらに好ましい。

【0067】また(c)～(f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(f)の方法がさらに好ましい。

<重合体(I)の末端官能基の導入③>上記③の方法について説明する。

③末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式 5 で示される化合物との反応による方法。



(式中、R は水素、または、炭素数 1～20 の有機基を表す。R' は炭素数 2～20 の 2 価の有機基を表す。) 一般式 5 で表される化合物としては特に限定されないが、R の具体例としては、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃ (n は 2～19 の整数を表す)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN、等が挙げられ、好ましくは -H、-CH₃ である。具体的な化合物としては、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。

【0068】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通り。

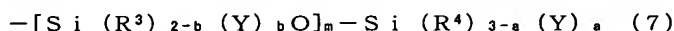
【0069】ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいづれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレン

ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用しうるほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

【0070】よりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物 (b) としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

<重合体 (I) の末端官能基の導入④>上記④の方法について説明する。

④少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル*

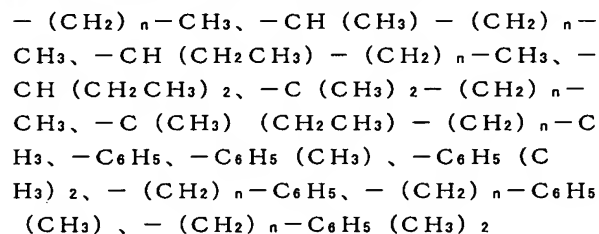


(式中、 R^3 および R^4 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{Si}-$

(R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^3 または R^4 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基を示す。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+m+b \geq 1$ であることを満足するものとする。)

限定はされないが、一般式7において $m=0$ であるシラノール基が好ましい。

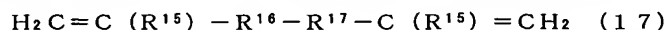
【0072】 R^3 および R^4 の具体例としては、限定はされないが、次のようなものが挙げられる。



(n は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下) 重合体 (I I) のシラノール基としては、さらに具体的には、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 基が好ましい。

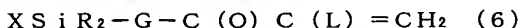
【0073】以下に少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (I I) の製造法について説明するが、ここに示される方法に限定されるものではない。シラノール含有重合体の適当な合成法については、*Advances in Inorganic Chemistry* vol. 42, p. 142 (1995) の P. D. Lickiss の論文を参照できる。

【0074】基本的には、重合体 (I I) は、限定はさ※



(式中、 R^{15} は上述したものと同様である。 R^{16} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、または $\text{o}-$, $\text{m}-$ もしくは

*系重合体 (I I) に一般式6で表わされるケイ素化合物を反応させることによる方法。



(式中、 R は1~14の炭素原子を有する炭化水素基または1~10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、 X は加水分解性基であり、 G は1~4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、および L は水素原子または炭素数1~20の有機基より選択される)

10 以下に、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (I I) について説明する。

【0071】重合体 (I I) のシラノール基は、限定はされないが、一般式7で示されるものが例示される。

※れないが、ビニル系モノマーの重合を行い、これになんらかの方法でアルケニル基を末端に導入し、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行い、続いてこの加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造される。

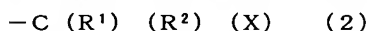
20 【0075】この工程について詳細に説明する。

アルケニル基導入

末端にアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は、以下の(A)~(C)において具体的に例示して説明するがこれらに限定されるものではない。

(A) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法。

(B) ハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、このハロゲンをアルケニル基含有官能基に置換する方法。このハロゲン基としては、限定はされないが、一般式2で示されるものが好ましい。

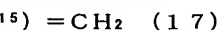


(式中、 R^1 および R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。 X は塩素、臭素またはヨウ素を表す。)

(C) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法。

【0076】上記合成法 (A) の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(A-a)~(A-b)の方法などを挙げることができる。

【0077】(A-a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式17等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。

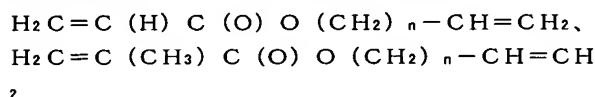


50 以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1~20

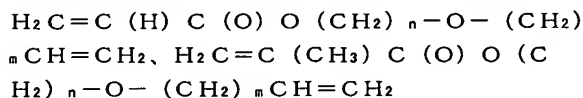
の2価の有機基を表す。 R^{16} がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 R^{16} がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

上記一般式17における R^{17} としては、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基； $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基；ベンジル基等のアラルキル基； $-CH_2CH_2-O-CH_2-$ や $-O-CH_2-$ 等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

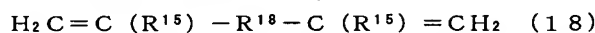
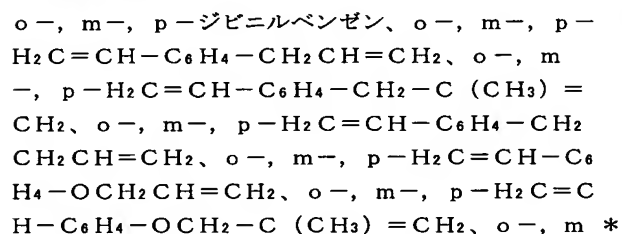
【0078】上記一般式17の化合物の中でも、入手が容易であるという点から下記のもの好ましい。



上記の各式において、 n は0~20の整数を表す。



上記の各式において、 n は1~20の整数、 m は0~20の整数を表す。

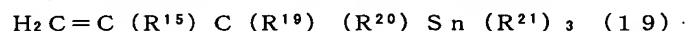


(式中、 R^{15} は上述したものと同様である。 R^{18} は1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。)

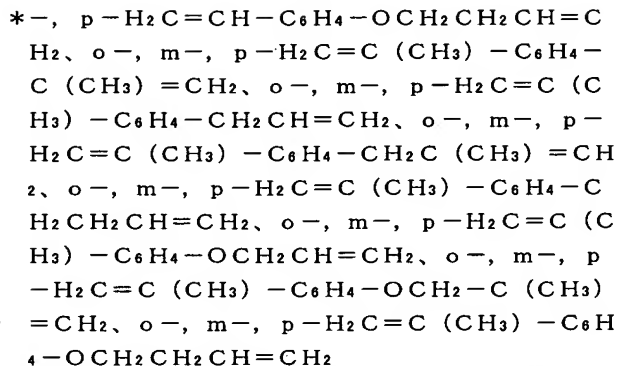
上記一般式18に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンが好ましい。

【0082】上記合成法(A)の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入することによる、アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、一分子当たり導入されるアルケニル基の制御がより容易である点から(A-b)の方法が好ましい。

【0083】上記合成法(B)における重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラジカル重合法が好ましい。この重合体のハロゲンをアル※



(式中、 R^{15} は上述したものと同様である。 R^{19} および R^{20} は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、または炭素数7~10のアラルキル基を表し、これらは互いに同じであっても異なってもよい。 R^{21} は、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。)



上記の各式において、 C_6H_4 はフェニレン基を表す。

【0079】なお、上記重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に制限はないが、リビングラジカル重合において、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0080】(A-b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を過剰量反応させる方法。

【0081】このような化合物としては特に限定されないが、一般式18に示される化合物等が挙げられる。

※ケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(B-a)~(B-d)の方法などを挙げることができる。

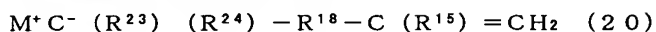
【0084】(B-a)重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体にアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を作用させてハロゲンを置換する方法。

【0085】このような有機金属化合物としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネシウム、有機錫、有機ケイ素、有機亜鉛、有機銅等が挙げられる。特に一般式2のハロゲンと選択的に反応し、カルボニル基との反応性が低いという点で、有機錫、有機銅化合物が好ましい。

【0086】アルケニル基を有する有機錫化合物としては、特に制限はないが、下記一般式19で示される化合物が好ましい。

上記一般式19の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル錫、アリルトリ(n-オクチル)錫、アリルトリ(シクロヘキシル)錫等が例示される。アルケニル基を有する有機銅化合物としては、ジビニル銅リチウム、ジアリル銅リチウム、ジイソプロペニル銅リチウム等が例示される。

【0087】(B-b) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式20等で表されるアル*



(式中、 R^{15} 、 R^{18} 、 R^{23} および R^{24} は上述したものと同様である。 M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表す。)

アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが、また、4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等が具体例として挙げられる。

【0088】上記一般式20のカルバニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。

【0089】一般式20のカルバニオンの前駆化合物としては以下のような化合物が例示できる。

$H_2C=CH-CH(CO_2CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CO_2CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(CO_2CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CO_2CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-CH(C(O)CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C(O)CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-CH(CN)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CN)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(CN)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CN)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nNO_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2NO_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH_2NO_2$ 、 $H_2C=CH-CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C_6H_5)(CO_2C$

*ケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

$_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$
上記式中、 n は1~10の整数を表す。

【0090】上記化合物からプロトンを引き抜き一般式20のカルバニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用される。これらの塩基性化合物としては以下のような化合物が例示できる。ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム等の水素化物； n -ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等

塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1~1.2当量である。

【0091】上記のカルバニオンとして4級アンモニウム塩も使用できる。この場合、カルボン酸化合物のアルカリ金属塩であるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0092】上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、 n -ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリ

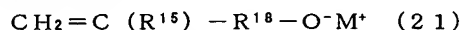
ル、プロピオニトリル、ペンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0093】上記の前駆体に塩基性化合物を作用させることにより一般式20で表されるカルバニオンが調製され、重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2のハロゲン末端を有するビニル系重合体と反応させることにより、目的とするアルケニル基を末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

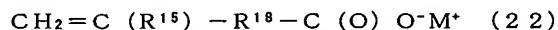
【0094】(B-c) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンとし、しかる後に、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0095】金属単体としては、生成するエノレートアニオンが他のエステル基を攻撃したり転移するような副反応を起こしにくいという点で亜鉛が特に好ましい。アルケニル基を有する求電子化合物としては各種のものを使用することができる。例えば、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等である。これらのうち、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物を用いると、主鎖に炭素以外の原子が導入されず、ビニル系重合体の耐候性が失われないので好ましい。

【0096】(B-d) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式21等で表されるアルケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式22等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。

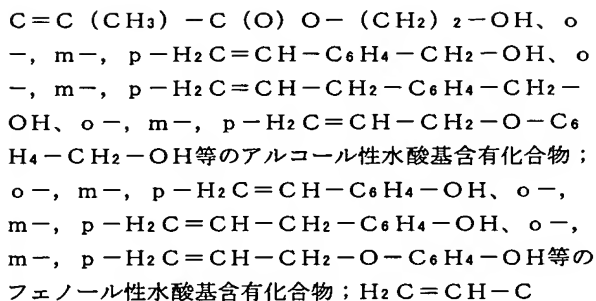
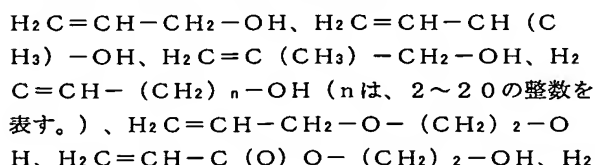


(式中、 R^{15} 、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。)



(式中、 R^{15} 、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。)

一般式21および22で表されるオキシアニオンの前駆化合物としては以下のような化合物：



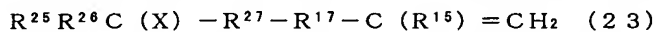
、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (m 及び n は、同一又は異なって、 $0 \sim 19$ の整数を表す。)、 $\text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}, \text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}, \text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}, \text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{C}(\text{H}_2)_n-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (n は、 $0 \sim 13$ の整数を表す。)) 等のカルボキシル基含有化合物；
等が挙げられる。

【0097】上記の化合物からプロトンを引き抜き上記一般式21あるいは22のアニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用され、その具体例としては、前述の一般式20のカルバニオンを調製する際に用いられる塩基性化合物がすべて好適に使用される。また、反応溶媒についてもカルバニオンを調製する際に用いられるものがすべて好適に使用される。

【0098】上記合成法(B)の中では、高い比率でアルケニル基を導入することができることから、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いる原子移動ラジカル重合法によって得られた重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを(B-d)の方法により変換することによりアルケニル基を導入する方法が好ましい。(B-d)の方法の中では一般22等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させる方法がより好ましい。

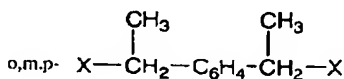
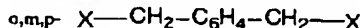
【0099】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する原子移動ラジカル重合法を用いることを特徴とするビニル系重合体の製造法において、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端が重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2の構造を有するビニル系重合体を得ることができる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンをアルケニル

基含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。*



式中、 R^{15} 、 R^{17} および X は上述したものと同様である。 R^{25} 、 R^{26} は水素または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または他端において相互に連結したものを表す。 R^{27} は $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す。

【0101】一般式23で表されるアルケニル基を有す※



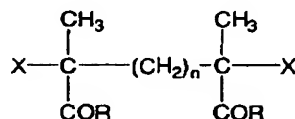
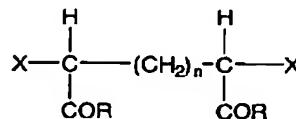
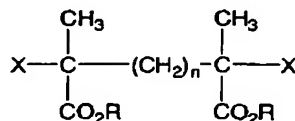
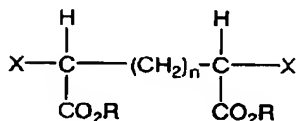
*【0100】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、下記一般式23に示す構造を有するものが例示される。

※有機ハロゲン化物の具体例としては、 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

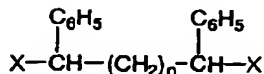
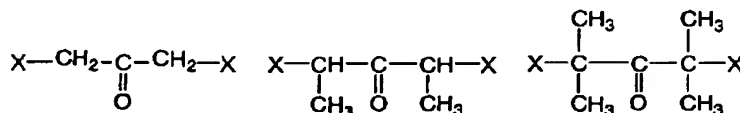
【0102】

【化5】

(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 n は0~20の整数、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)

上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素を表す。 n は0~20の整数を表す。

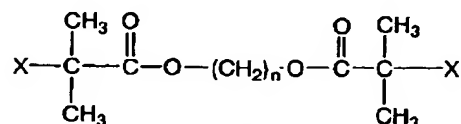
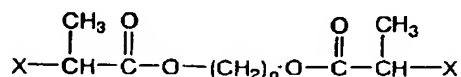
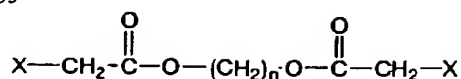
$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、

$(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、

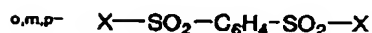
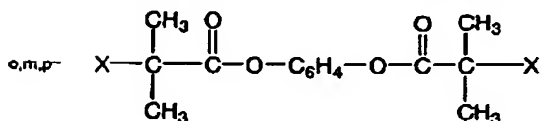
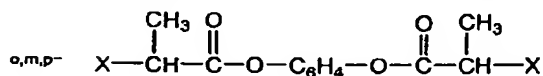
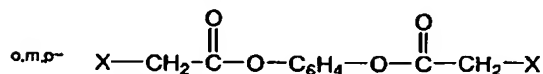
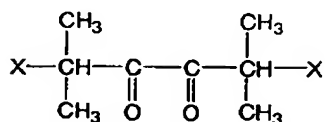
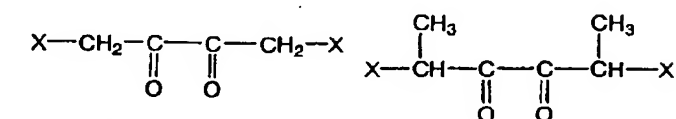
【0103】

【化6】

35



(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を、mは0～20の整数を表す。

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=C H₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を

表す。

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂

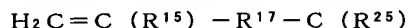
上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す。

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂

上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数

を表す。

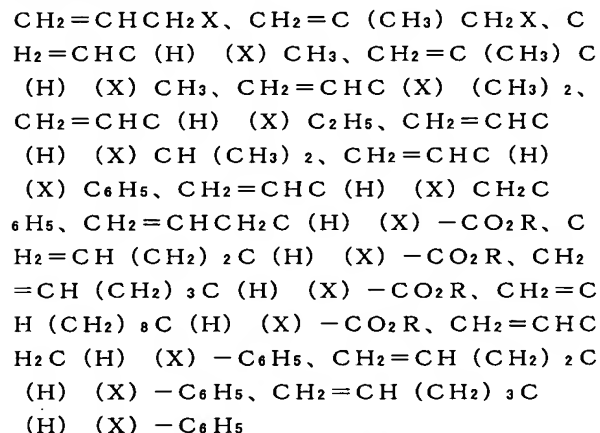
【0104】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物と *



式中、 R^{15} 、 R^{17} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 X は上述したものと同様である。 R^{28} は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す。

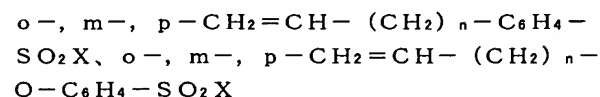
【0105】 R^{17} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{28} として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^{17} が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{25} としては $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基、 $\text{C}(\text{O})$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0106】上記一般式24の化合物は、具体的には下記の化合物を例示できる。



上記各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素を表す。 R は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。

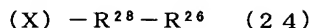
【0107】アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物は、具体的には下記の化合物を例示できる。



上記各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素を表す。 n は0~20の整数を表す。

【0108】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物等を開始剤として用いると、片末端がアルケニル基、他の末端がハロゲン基、好ましくは一般式2で示されるハロゲン末端の重合体を得ることができる。この重合体のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさ

*してはさらに一般式24で示される化合物が挙げられる。



せることによって、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0109】末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これら化合物の具体例としては下記の化合物を例示できる。

【0110】エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジフェノール、 α , α' -ジヒドロキシ-p-キシレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール等のポリオール；および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩；エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 α , α' -ジアミノ-p-キシレン等のポリアミン；および上記ポリアミン化合物のアルカリ金属塩；シュウ酸、マロン酸、

メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘプタンジカルボン酸、1, 8-オクタンジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸；および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩；1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチルエーテル、p-キシレン- α , α' -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、等のポリチオール；および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩；硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム。

【0111】上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、その具体例としては、既に例示したものが挙げられる。

【0112】上記合成法 (C) の水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる (C-a) ~ (C-d) の方法などを挙げることができる。

【0113】なお、上記の水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体は、後述する (D-a) ~ (D-i) の方法により得ることができる。

【0114】(C-a) 水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体の水酸基に、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基を作用させた後に、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化合物と反応させる方法。

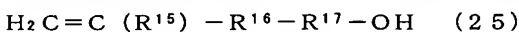
【0115】(C-b) 水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体とアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物とを反応させる方法。

【0116】(C-c) ピリジン等の塩基存在下、水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体を (メタ) アクリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化合物と反応させる方法。

【0117】(C-d) 酸触媒の存在下、水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体とアクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸とを反応させる方法。

【0118】(C) の方法で用いる水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体の製造方法は以下に示す (D-a) ~ (D-f) のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0119】(D-a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式 25 等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第 2 のモノマーとして反応させる方法。

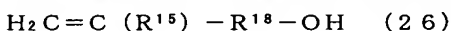


(式中、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は上述したものと同様である。)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第 2 のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0120】(D-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第 2 のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

【0121】このような化合物としては特に限定されないが、一般式 26 に示される化合物等が挙げられる。

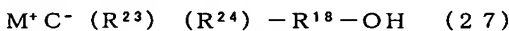


(式中、 R^{15} および R^{18} は上述したものと同様である。)

上記一般式 26 に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(D-c) 特開平 4-132706 号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式 2 で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

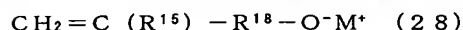
(D-d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式 2 で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、一般式 27 に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 M^+ 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{18} は上述したものと同様である。)

(D-e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式 2 で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0122】(D-f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式28等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式29等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。

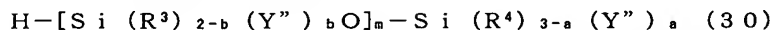


(式中、 R^{15} 、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。)



(式中、 R^{15} 、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。)

本発明では(D-a)～(D-b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(D-b)の方法がさらに好まし *



(式中、 R^3 および R^4 は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}^{\prime})_3\text{Si}-$

(R^{\prime} は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R^{\prime} は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^3 または R^4 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{Y}^{\prime\prime}$ は水酸基以外の加水分解性基を示す。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)

この内、 $m=0$ のものが好ましい。

【0125】 $\text{Y}^{\prime\prime}$ としては、限定はされないが、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基、ハロゲン基、水素等が挙げられる。この内では、ハロゲン基が好ましい。

【0126】このようなケイ素化合物の更なる具体例としては、ジアルキルクロシラン、特にジメチルクロシランが好ましい。

【0127】末端にアルケニル基を有する重合体に対して反応させる、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物の量は特に限定されない。ヒドロシリル基を一つだけ有する化合物を用いる場合は、アルケニル基に対し等量で構わないが、ヒドロシリル基を複数有する化合物を用いる場合は、ヒドロシリル化反応によりカップリングしてしまう可能性があるため、過剰量用いるのが好ましい。

【0128】ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

*い。

【0123】また(D-c)～(D-f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(D-f)の方法がさらに好ましい。

ヒドロシリル化反応

上記のように製造されたアルケニル基を末端に有する重合体に対し、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行うことにより、重合体末端にヒドロシリル基を導入することができる。

【0124】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物としては、限定はされないが、下記一般式30で示される化合物が挙げられる。”

【0129】ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルペルオキシ-ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルペルオキシ-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

【0130】また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、

(A) 成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1} mol以上用いない方

が好ましい。

【0131】ヒドロシリル化反応には、溶媒を用いなくても、溶媒を用いても構わない。溶媒としては、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等の一般的な有機溶媒を用いることができるが、アミン系やホスフィン系等の遷移金属への配位性を持つものは、遷移金属触媒を用いる場合にその触媒活性を低下させる可能性があるので好ましくない。

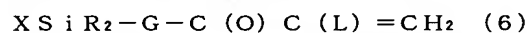
【0132】ヒドロシリル化反応の反応温度は特に限定されないが、通常は0～250℃、好ましくは、20～150℃、最も好ましくは40～120℃で行われる。＜加水分解反応＞上記のようにして製造された重合体末端のシリル基の水酸基以外の加水分解性基含有を加水分解するとシラノール基に変換することができる。

【0133】加水分解性基が水素である場合には、限定はされないが、公知の方法を用いて行えばよく、例えば、Pd/C触媒存在下、緩衝溶液とともに反応させる(J. Org. Chem., 31, 885 (1966)), あるいは、白金触媒下、緩衝溶液と反応させる方法等を用いることができる。

【0134】加水分解性基がハロゲン基、特に塩素である場合には、限定はされないが、加水分解は一般に0～60℃において、好ましくは、発生する塩酸を中和するために使用される重炭酸ナトリウムのような塩基の存在下で行われる。

アクリル官能基の導入

本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体は、上記のように製造された少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(II)と、一般式6で表わされるケイ素化合物、を反応させることにより製造することができる。



(式中、Rは1～14の炭素原子を有する炭化水素基または1～10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1～4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、およびLは水素原子または炭素数1～20の有機基より選択される)

一般式6において、限定はされないが、Gは-CH₂O-、-CH₂CH₂O-、-CH₂CH₂CH₂O-および-CH₂CH(CH₃)CH₂O-から成る群より選択される式により表され、およびLは水素原子またはメチル基より選択されることが好ましい。

【0135】この反応において、Xは重合体(II)のシラノール基と縮合してシロキサン(即ち、Si-O-Si)結合を形成することができる、または加水分解してSiOH基を形成することができるケイ素に結合された加水分解性基であり、そして前記ケイ素化合物の方は次にシラノール官能性ビニル系重合体(II)のSiOHと縮合されてシロキサン結合を形成する。X基はシラ

ノール官能性ビニル系重合体(II)を製造するために使用された加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物と関連して前に述べた加水分解性基より選択される。好ましくはXは塩素であり、そして特に好ましいケイ素化合物は3-アクリルオキシプロピルジメチルクロロシランまたは3-メタクリルオキシプロピルジメチルクロロシランかのいずれかである。

【0136】この反応は、通常、有機溶媒溶液(例えば、テトラヒドロフラン(THF)、ジエチルエーテル、クロロホルム、トルエン、ヘキサン、またはそれらの混合物)の中で行われる。この縮合反応に適した反応温度は個々のX基に依存する。ある種のX基は室温で容易に反応するが、他の種のもは反応を完結するために高い温度をあるいは縮合触媒をさえる必要とする。その要求される組み合わせは当業者の知識の範囲内にあり、そして最適の組み合わせは型どおりの実験により容易に決定される。例えばXが塩素である場合は、副生物として生じる塩酸を中和するために通常は、例えば、ピリジン、トリエチルアミンおよびジブチルアミン等の酸受容体が用いられる。この場合、反応温度は好ましくは0～100℃である。

＜＜エマルジョンの説明＞＞以下に本発明の水性エマルジョンについて説明する。

【0137】本発明の末端に少なくとも一つのアクリル官能性基を有する重合体(I)は水相中に分散されて水性エマルジョン(ラテックス)を形成する。十分な量の従来慣用の非イオン性、カチオンまたはアニオン界面活性剤(またはそれらの混合物)が本発明の重合体と混合され、そしてこの混合物はそれからホモジナイザーまたはSonolator(登録商標)の中で高いせん断力で混合されることにより水中に乳化される。またはその代わりに、本発明の少なくとも一つのアクリル官能性基を有する重合体(I)は初めに重合体を水および界面活性剤と混合することにより、そして次にこの混合物を高いせん断力を受けさせることにより製造される。このエマルジョンはそれから、ある特定の用途のためには、このエマルジョンを、他の乳化された成分と十分に混合することもある。

【0138】本発明に用いられる界面活性剤は特に限定されないが、従来から知られているアニオン性およびカチオン性界面活性剤、ならびにその混合物を特に制限なく使用することができる。このような界面活性剤は当技術で周知であり、MacNair-Dorland Company(New York)により出版されたJ. W. McCutcheonによる“Synthetic Detergents”にさらに詳細に記載されている。

【0139】このような界面活性剤の具体例としては、硫酸またはスルホン酸の長鎖アルカリエステルのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、およびまた長鎖アルコ

ール、脂肪酸などのアルキレンオキサイド縮合化合物を挙げることができる。アニオン性界面活性剤が好ましく、アルキルアリアルポリエーテルナトリウムスルホネートの水溶液であるトリトン (TRITON) (登録商標名) X-200 (これは Union Carbide Corporation, Danbury, Ct. から入手できる) がさらに好ましい。この界面活性剤の使用量は、限定はされないが、ポリマー 100 重量部に基き 0.25~7 重量部の範囲が好ましい。

【0140】これらの水性エマルジョンはいろいろな基体の上に塗布されることができ、そしてその上で熱、可視光または紫外線への露出等により硬化される。そのため、適当な開始剤を添加することが好ましく、その開始剤としては光重合開始剤や熱重合開始剤が好ましい。

<光重合開始剤>本発明に用いられる光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-ブromoアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントール、3,9-ジクロロキサントール、3-クロロ-8-ノニルキサントール、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントール等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

【0141】また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650~1500nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等に開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

【0142】この光開始剤はまた、エマルジョン中の分散相に適合しなければならない。好適な光開始剤は、ベンゾフェノンおよび式 $C_6H_5=C(O)-C(CH_3)_2$

OHを有するダロキュア (Darocure) (登録商標名) 1173である。光開始剤は、所望の硬化速度を得るのに十分な量で使用する。使用量が少なすぎると、望ましい以上の長い硬化時間を要する。光開始剤の使用量が多すぎると、含水エマルジョンまたは乾燥エマルジョンの物理的および機械的性質が劣化する。好適量は、官能化した有機ポリマー 100 重量部あたりで光開始剤 0.25~0.5部である。

【0143】本発明によるエマルジョン中において、光開始剤は紫外線の存在下に反応して、当該官能化した有機ポリマー上の官能基間の反応を生じさせるラジカルを生成する。一例として、紫外線および光開始剤により生成されたラジカルが官能基を生成させ、これらが相互に反応して、架橋が形成される。これらの架橋反応は含水エマルジョンおよび乾燥エマルジョンの両方で進行する。好適態様においては、水を先ずエマルジョンから分離し、次いでこの乾燥エマルジョンを紫外線にさらして、架橋を生じさせる。アクリルオキシプロピレン基を含有するエマルジョンは、これらの官能基が非常に反応性であることから、周辺太陽光に露光されることによって架橋される。

<熱重合開始剤>本発明に用いられる熱重合開始剤としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸、及びレドックス開始剤が含まれる。

【0144】適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 33)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩 (VAZO 50)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 52)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (VAZO 64)、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル (VAZO 67)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全て DuPont Chemical から入手可能)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2,2'-アゾビス(メチルイソブチレート) (V-601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

【0145】適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobel から入手可能)、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシビバレート (Lupersol 11) (Elf Atochem から入手可能)、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (Trigonox 21-C50) (Akzo Nobel から

入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

【0146】適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

【0147】適切なレドックス(酸化還元)開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤とメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ;有機過氧化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系;並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

【0148】他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなビナコール等が挙げられる。

【0149】好ましい熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過氧化物系開始剤からなる群から選ばれる。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、t-ブチルパーオキシピバレート、及びジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

【0150】本発明に用いられる熱開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされないが、典型的には、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01~5重量部、より好ましくは約0.025~2重量部である。開始剤の混合物が使用される場合には、開始剤の混合物の合計量は、あたかもただ1種の開始剤が使用されるかのような量である。

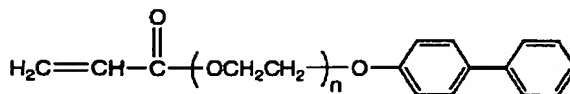
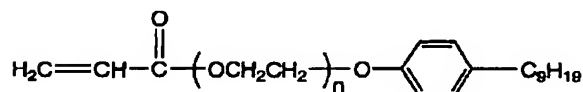
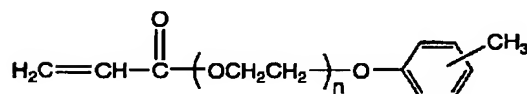
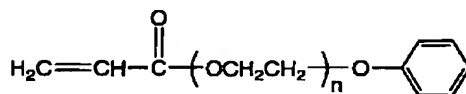
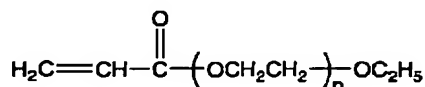
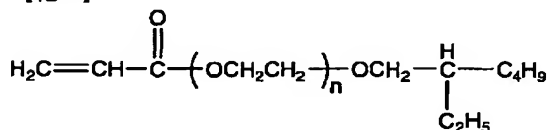
<モノマー/オリゴマー>本発明の水性エマルジョンは、基本的に上記成分を主成分とし、残存モノマーによる臭気問題の解消のために他の重合性モノマーを含有しないことが好ましいが、その目的に応じて、重合性のモノマー及び/又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び/又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基として

は、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似するアクリル官能性基を持つものが好ましい。

【0151】上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げるができる。

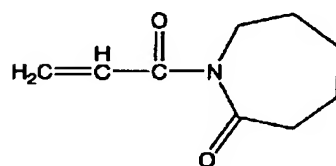
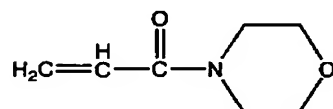
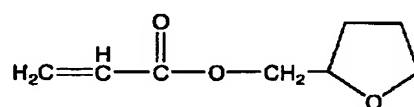
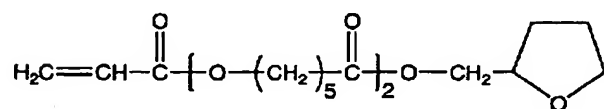
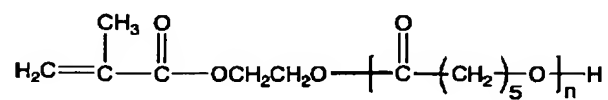
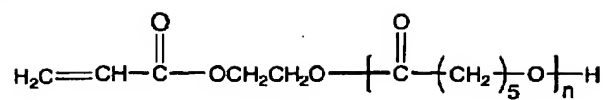
【0152】

【化7】



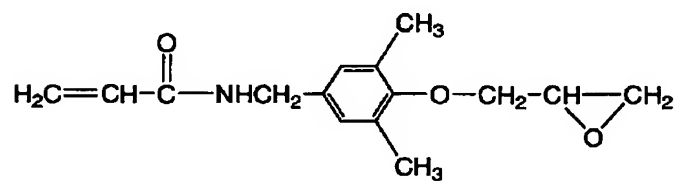
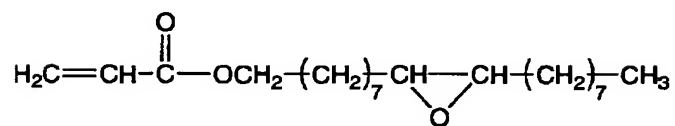
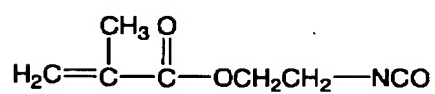
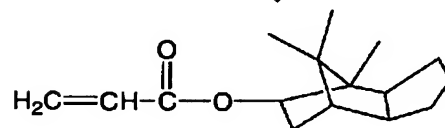
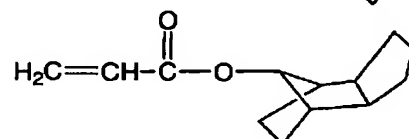
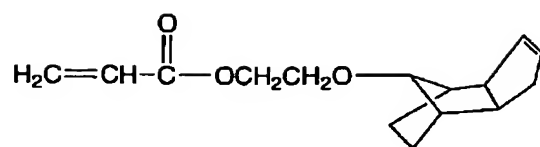
【0153】

【化8】



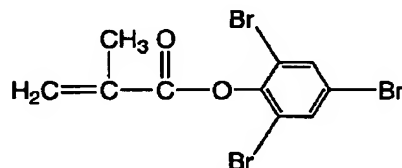
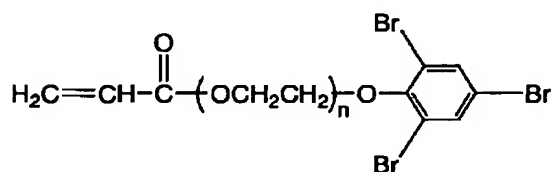
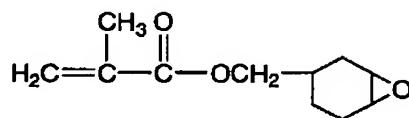
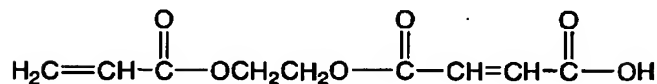
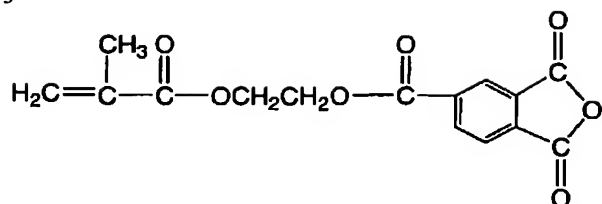
【0154】

【化9】



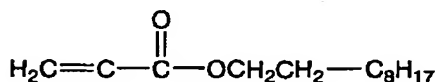
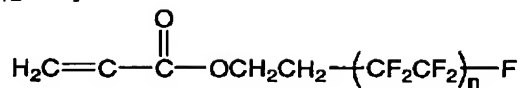
【0155】

【化10】



【0156】

【化11】



スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

【0157】多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス（ヒドロキ

シエチル）イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-（2-アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル）-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン、テトラブロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4,4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソブレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジ

イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等）から得られたウレタン樹脂を水酸基含有（メタ）アクリレート（ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等）を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して（メタ）アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

【0158】これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。

【0159】また、アクリル官能性基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

＜添加物＞乾燥エマルジョンの性質を変えるために、当該エマルジョンに追加の成分を添加することができる。乾燥エマルジョンの物理的性質は、強化充填剤の添加によりさらに増強される。シリカおよびカーボンブラックなどの強化充填剤が適している。本発明による含水形態または乾燥形態のエマルジョンの性質または保存安定性に有害に作用しないかぎり、クレイおよび炭酸カルシウムなどの増量充填剤；顔料；染料；増粘剤などを添加することができる。

＜硬化＞本発明の水性エマルジョンを硬化させる方法は特に限定されないが、光硬化させる場合には、その光重合開始剤の性質に応じて、例えば高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

【0160】本発明による官能化した有機エマルジョンポリマーの架橋に必要な紫外線の照射量は多くの可変因子に応じて変化し、従って最適量は実験により決定すべきである。UV光の波長、有機ポリマー上の光活性官能基の量および種類、光開始剤の量および種類および／または反応器のデザインなどの因子はいずれも、官能化したエマルジョンポリマーの架橋に必要な紫外線の照射量に影響する。

【0161】本発明のエマルジョンを熱硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する熱開始剤、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体及び添加される化合物等の種類により異なるが、50℃～150℃の範囲内が好ましく、70℃～130℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分～10時間の範囲内である。

＜用途＞本発明による水性エマルジョンは上記のように硬化することにより表面コーティング組成物に使用される。乾燥エマルジョンはコーティング材料、接着剤また

はシーラントとして適している。

【0162】このようなコーティングはその基体に防水特性を与える。そのようなコーティングをされる代表的な基体は金属、例えば、アルミニウム、スチール、鉄および真鍮、石工材、例えば、コンクリート、大理石および石、セルロース系材料、例えば、紙、綿、ファイバーボード、厚紙、木材、織物または不織布、およびプラスチック、例えば、ポリカーボネートを含む。

【0163】本発明のエマルジョンの硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従って、本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガasket、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

【0164】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。

【0165】下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

【0166】下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

【0167】下記実施例中、「平均末端（メタ）アクリロイル基数」は、「重合体1分子当りに導入された（メタ）アクリロイル基数」であり、¹H NMR分析およびGPCにより求められた数平均分子量により算出した。

（製造例1）

末端にメタクリロイル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）の合成

臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチルー2，5-ジプロモアジペートを開始剤としてアクリル酸ブチルを重合し、数平均分子量10900、分子量分布1.12の両末端に臭素基を持つポリ（アクリル酸ブチル）を得た。この重合体20.0gに、メタクリル酸カリウム塩1.64gを加え、室温で2日間攪拌した。反応混合物を酢酸エチル（50mL）で希釈し、不溶部を濾過した。濾液を更に酢酸エチル（150mL）で希釈し、水およびブラインで洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧留去することにより、両末端にメタクリロイル基を有するポリ

(アクリル酸ブチル)を得た。重合体1分子あたりに導入されたメタクリロイル基は¹H NMR分析により1.52個であった。

(製造例2)

末端にハロゲン有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

50mlフラスコに臭化第一銅0.63g(4.4mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン0.76g(4.4mmol)、アセトニトリル5ml、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル1.6g(4.4mmol)、アクリル酸ブチル44.7g(349mmol)を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下で70℃7時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより末端にBr基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で10700、分子量分布1.15であった。

末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

窒素雰囲気下、200mlフラスコに上記で得た末端にハロゲン有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)35g、ペンテン酸カリウム2.2g(16.1mmol)、DMAc35mLを仕込み、70℃で4時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウムおよび生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去した。この重合体と等重量の珪酸アルミ(協和化学製:キョーワード700PEL)をトルエンに混合し、100℃で撹拌した。4時間後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。得られた重合体の粘度は43Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で11300、分子量分布1.12であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は1.82個であった。

(製造例3) アクリル酸カリウムの合成

フラスコに、メタノール(500mL)を仕込み、0℃に冷却した。そこへ、t-ブトキシカリウム(78g)を数回に分けて加えた。この反応溶液を0℃に保持して、アクリル酸(50g)のメタノール溶液を滴下した。滴下終了後、反応液の温度を0℃から室温に戻したのち、反応液の揮発分を減圧留去することにより下式に示すアクリル酸カリウム(以下、化合物(1))というを得た。



(製造例4) アクリロイル末端ポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチル-2,5-ジプロモアジペートを開始剤としてアクリル酸n-ブチルを重合し、数平均分子

量10800、分子量分布1.15の末端臭素基ポリ(アクリル酸n-ブチル)を得た。

【0168】この重合体300gをN,N-ジメチルアセトアミド(300mL)に溶解させ、化合物(1)8.3gを加え、窒素雰囲気下、70℃で3時間加熱撹拌し、アクリロイル基末端ポリ(アクリル酸n-ブチル)(以下、重合体[1])というの混合物を得た。この混合液のN,N-ジメチルアセトアミドを減圧留去した後、残さにトルエンを加えて、不溶分をろ過により除去した。濾液のトルエンを減圧留去して、重合体[1]を精製した。

【0169】精製後の重合体[1]の平均末端アクリロイル基数は2.0個であった。

(実施例1)重合体[1]100部、ジエトキシアセトフェノン1部、脱イオン水100部、ドデシル硫酸ナトリウム1部をよく混合し、ホモジナイザーを用いて乳化液(以下、エマルジョン[1])というを得た。

(実施例2)重合体[1]100部、ジエトキシアセトフェノン1部、脱イオン水100部、非イオン界面活性剤(ノニオンNS-210;日本油脂(株)製)3部をよく混合し、ホモジナイザーを用いて乳化液(以下、エマルジョン[2])というを得た。

(実施例3)重合体[1]100部、有機過酸化パーヘキサ3M(1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン;日本油脂(株)製)1部、脱イオン水100部、ドデシル硫酸ナトリウム1部をよく混合し、ホモジナイザーを用いて乳化液(以下、エマルジョン[3])というを得た。

(実施例4)重合体[1]100部、有機過酸化パーヘキサ3M(1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン;日本油脂(株)製)1部、脱イオン水100部、非イオン界面活性剤(ノニオンNS-210;日本油脂(株)製)3部をよく混合し、ホモジナイザーを用いて乳化液(以下、エマルジョン[4])というを得た。

(実施例5) (エマルジョンの光硬化)

エマルジョン[1]をポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、120℃で1時間加熱乾燥した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムで塗布表面を覆い、高圧水銀ランプ(SHL-100UVQ-2;東芝ライテック(株)製)を用いて照射距離20cmにて5分間光照射を行った結果、硬化した。

(実施例6)実施例7においてエマルジョン[1]の代わりにエマルジョン[2]を用いる以外は実施例7と同様に行った結果、硬化した。

(実施例7) (エマルジョンの熱硬化)

エマルジョン[3]をポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、120℃で1時間加熱乾燥した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムで塗布表面を覆い、150℃で10分間加熱した結果、硬化した。

(実施例 8) 実施例 7 においてエマルジョン〔3〕の代わりにエマルジョン〔4〕を用いる以外は実施例 7 と同様に行った結果、硬化した。

【0170】

【発明の効果】本発明の末端にアクリル官能性を有するビニル系重合体の水性エマルジョンは、末端に高い比率で、重合活性を持つ（メタ）アクリロイル系の官能基が導入されているので、熱／光硬化が可能で、コーティ

ング剤等に好適に使用しうる。また、この硬化物は、重合体の主鎖がビニル系重合体であるため耐候性が高く、官能基が末端に導入されているためゴム弾性などの特性を発現できる。さらに、本発明の重合体は、好ましくはリビングラジカル重合特に好ましくは原子移動ラジカル重合によって製造されるため、上記のような物性を様々なに制御可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 L 33/20

C 0 8 L 33/20

43/04

43/04

C 0 9 D 125/04

C 0 9 D 125/04

127/12

127/12

133/06

133/06

133/20

133/20

143/04

143/04